

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-010551

(43)Date of publication of application : 16.01.1996

(51)Int.Cl.

B01D 53/04

C10L 3/10

(21)Application number : 06-146852

(71)Applicant : K N LAB ANARISHISU:KK
KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 28.06.1994

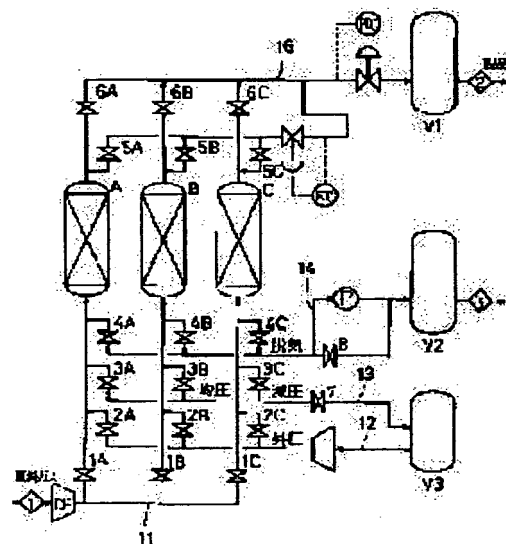
(72)Inventor : SATO HIROYUKI
TSUJI TOSHIKI
MASUDA TOYOHICO
OSAKA KUNIO

(54) METHOD FOR REMOVING CARBON DIOXIDE FROM RAW GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To conduct a preparatory pressure increasing stage prepared for adsorption and to recover useful components in high purity and in high yield by utilizing a part of the desorbed gas in increasing the pressure of a most rationally selected adsorption tower.

CONSTITUTION: A raw gas is supplied to an adsorption tower A under pressure, the pressure is equalized with the pressure of a tower C to increase the pressure of the tower C, and the tower A is slightly reduced in pressure and then further close to the atmospheric pressure. The pressure-reduced gas at this time is boosted by a compressor to further increase the pressure of the tower C as a pressure increasing gas. Meanwhile, the pressure-reduced tower A is further evacuated by a vacuum pump to desorb the adsorbed carbon dioxide, and the adsorbent is regenerated. The regenerated tower A is equalized in pressure with a high-pressure tower B to slightly increase the pressure of the tower A, and the tower B is further reduced in pressure. The pressure-reduced gas flowing out in the pressure reducing stage is boosted by a compressor and supplied, as required, to the tower A along with a part of the product gas to increase the pressure of the tower A close to the atmospheric pressure, and the tower A is on standby for adsorption.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

(11)特許出願公開番号

特開平8-10551

(43)公開日 平成8年(1996)1月16日

技術表示箇所

B

B

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 5 頁)

特圖平6-146852

平成6年(1994)6月28日

兵庫県尼崎市大浜町2丁目23番地

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

兵庫県尼崎市大浜町2丁目23番地 株式会

社ケイエヌラボアナリシス本社内

兵庫県尼崎市大浜町2丁目23番地 株式会

社ケイエヌラボアナリシス本社内

(74)代理人 弁理士 植木 久一

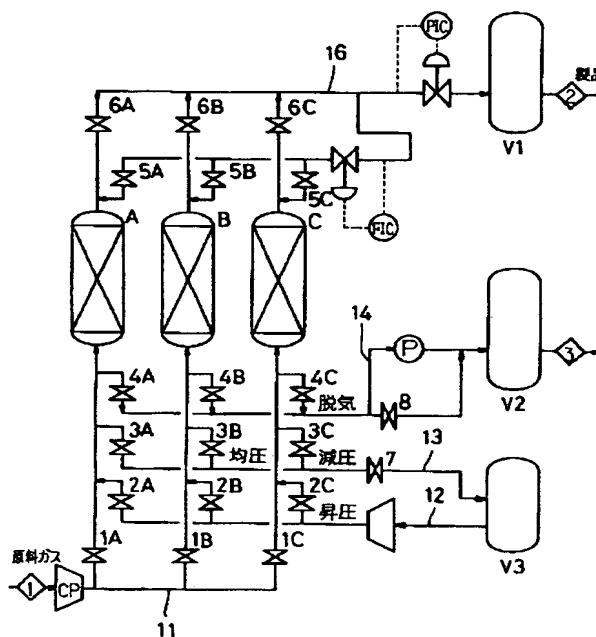
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 原料ガスから炭酸ガスを除去する方法

(57) 【要約】

【目的】 メタンを主成分とし、炭酸ガスを含有する原料ガスから、設備負荷の少ない条件下に効率良く炭酸ガスを除去する方法を提供する。

【構成】 吸着工程を終了した塔（Ａ）と再生工程を終了した塔（Ｂ）の関係において、まず両者を均圧して前者にとっては減圧工程（Ⅰ）、後者にとっては昇圧工程（Ⅰ）を実施する。次に前者（Ａ）を大気圧まで減圧して減圧工程（Ⅱ）とし、このときの脱着ガスを後者（Ｂ）に送って後者（Ｂ）を昇圧工程（Ⅱ）とする。そして前者（Ａ）を更に減圧して再生工程とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メタンを主成分とし、不純成分として炭酸ガスを含む原料ガスから、P S A 法により炭酸ガスを吸着除去してメタンに富む製品ガスを製造するに当たり、

(1) 原料ガスをいずれかの塔に加圧供給して該原料ガス中の炭酸ガスを吸着させる吸着工程

(2) 該吸着工程の終了した塔と後記再生工程の終了した塔を連結し、両者の塔を均圧にする前者の塔の減圧工程 (1) および後者の塔の昇圧工程 (1)

(3) 該減圧工程 (1) の終了した塔を更に大気圧付近まで減圧する減圧工程 (11)、

(4) 前記減圧工程 (11) の終了した塔を更に減圧して再生する再生工程

(5) 前記昇圧工程 (1) の終了した塔を、前記減圧工程 (11) で流出した脱着ガスの導入によって昇圧する昇圧工程 (11)

を含み、これらの工程を複数の塔を用いて順次繰り返す行なうことを特徴とする原料ガスから炭酸ガスを除去する方法。

【請求項 2】 吸着工程を $5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 以上の圧力で行なう請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 再生工程を 100 Torr 以下の圧力で行なう請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】 昇圧工程 (11) を実施するに当たり、製品ガスの一部を併用して昇圧する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】 吸着剤として平均細孔径 4 \AA のモレキュラーシービングカーボンを用いる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はメタンを主成分とし、不純成分として炭酸ガスを含む原料ガス（例えば合成天然ガス）から、P S A 法（圧力変動式吸着分離法）により炭酸ガスを吸着除去し、メタンに富むガスを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、メタンを主成分とし炭酸ガスを含む原料ガスから、炭酸ガスを吸着除去し、なおかつメタンを高回収率で得るための方法が検討されており、特に P S A 法の改良が進められている。

【0003】 例えば特公昭 62-1525 には、製品ガス中のメタン純度を確保しつつメタンの回収率を高める手段として、平均細孔径 3 \AA のカーボンモレキュラーシーブを吸着剤として用い、脱着ガスの一部（特に脱着工程の初めから 70% までの脱着ガス）を原料ガスにリサイクルする方法が記載されている。

【0004】 また例えば特開平 2-281096 には、4 塔の吸着塔を使用して吸着・過吸着・脱着・昇圧を順

次行なうことを基本とし、脱着ガスを吸着が完了した吸着塔に再度供給して脱着ガス中のメタンを回収する方法が記載されている。

【0005】 しかしこれらの方法は装置が大きくなり、且つランニングコストが高いという問題を有している。特に前者の方法では運転条件の変動を招き、特に吸着塔へ供給される原料ガスの量の変動するので、それに合わせて吸着剤を多く充填しておかなければならないという問題があった。また脱着工程の初めから 70% まで（時には 50% や 30% までのこともあり得る）の脱着ガスを回収するにあたり、上記脱着ガスの回収先を原料ガスとの混合としているため、必然的に原料ガスの処理量は減少せざるを得ず、またこのリサイクルガスを吸着に必要な圧力まで高める必要があり、動力的にも高いコストとなる。

【0006】 また後者の方法は吸着完了後の吸着塔に脱着ガスを送り込んで過吸着を行なわせるものであるため、運転が複雑になり、かつ吸着塔数も多くなるため装置も大きくなり、ランニングコストが高くなる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような従来の問題を解決するためになされたものであり、脱着ガスの一部を、最も合理的に選択された吸着塔の昇圧に利用することによって、処理量の変動に伴う運転条件の変動を抑えつつ吸着に備えた準備的昇圧工程を効率的に実施し、且つ吸着塔の塔数を増加させずに有用成分の高純度・高回収率を達成することができる P S A 法の提供を目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記目的を達成した P S A 法であり、メタンを主成分とし、不純成分として炭酸ガスを含む原料ガスから、P S A 法により炭酸ガスを吸着除去してメタンに富む製品ガスを製造するに当たり、以下に示す様な工程を必須的に包含するものである。

【0009】 (1) 原料ガスをいずれかの塔に加圧供給して該原料ガス中の炭酸ガスを吸着させる吸着工程

(2) 該吸着工程の終了した塔と後記再生工程の終了した塔を連結し、両者の塔を均圧にする前者の塔の減圧工程 (1) および後者の塔の昇圧工程 (1)

(3) 該減圧工程 (1) の終了した塔を更に大気圧付近まで減圧する減圧工程 (11)、

(4) 前記減圧工程 (11) の終了した塔を更に減圧して再生する再生工程

(5) 前記昇圧工程 (1) の終了した塔を、前記減圧工程 (11) で流出した脱着ガスの導入によって昇圧する昇圧工程 (11)

を含み、これらの工程を複数の塔を用いて順次繰り返す行なう。

【0010】

【作用】メタンを主成分とし炭酸ガスを含む原料ガスから炭酸ガスを吸着除去する方法を、3塔式PSA装置によって実施する場合を代表的に取上げて説明する。原料ガスを、炭酸ガス吸着剤、例えばカーボンモレキュラーシーブの充填された吸着塔の内の1つ（例えばA塔）に加圧供給することにより、原料ガス中の炭酸ガスは吸着剤に吸着され、一方通過ガスは富メタンガスとなる。吸着終了後は他塔（吸着終了後、減圧脱着により再生された例えばC塔）との間で均圧操作を実施することにより、C塔を昇圧〔これを昇圧工程（I）と言う〕すると共にA塔自体は若干減圧〔これを減圧工程（I）と言う〕され、さらに次工程で大気圧付近まで減圧する〔これを減圧工程（II）と言う〕。この減圧工程（II）で流出する減圧ガスは、そのまま若しくは圧縮機で昇圧され、昇圧用ガスとして先のC塔に供給されC塔を更に昇圧する〔これを昇圧工程（II）と言う〕。一方先の減圧工程（II）が終了したA塔を更に真空ポンプを用いて例えば100 Torr以下まで減圧し〔これを再生工程と言う〕、A塔に吸着されていた炭酸ガスを十分に脱着させて吸着剤の再生を図る。再生工程を終了したA塔は既に吸着が終了し高圧を内蔵している他塔（例えばB塔）との間で均圧処理し、A塔内を例えば3 kg/cm² G程度まで昇圧する〔昇圧工程（I）〕。B塔は更に大気圧まで減圧され〔減圧工程（II）〕、この減圧工程で流出する減圧ガスを圧縮機で昇圧した後、所望であれば製品ガスの一部と共に、A塔に供給しA塔内を吸着圧力付近まで昇圧する〔減圧工程（II）〕。こうしてA塔は最初に述べた吸着待機状態となり、原料ガスの加圧供給を受ける。以下これらの工程を順次繰り返すことによって原料ガスから炭酸ガスが除去されていくのである。

【0011】本発明のPSA法によれば、減圧工程（I）で流出するメタン含有脱着ガスを所望によりバッファータンクに一旦回収し、昇圧工程（II）用のガスとして利用するように構成されているため、昇圧ガスとして製品ガスのみを用いる従来の一般的な方法と比較して製品ガスの流量変動を少なくできる。また特公昭62-1525の方法と違ってこの脱着ガスを原料ガスにリサイクルすることがないので、吸着工程において吸着塔に供給される原料ガス量の変動が少なくなり、従って吸着剤量を不必要に多く充填しておかなければならないという不都合はない。さらに上記した従来のリサイクル方式では、このリサイクルガスが原料と混合されるため、リサイクルガスの全量を吸着圧力まで加圧する必要があるが圧縮機動力が増加するという欠点があったが、本発明では吸着塔の昇圧に必要な圧力までの加圧で良く、圧縮機動力が節約できる。

【0012】結局本発明によれば、減圧時の脱着ガスを他塔の昇圧用ガスとして用いることとしているので、製品ガスを昇圧の為に用いる必要がなく、製品ガスの流量変動が少なく、且つ吸着塔も小さくできる。さらに圧縮

機動力も節約できることから製品の高回収率を確保しつつ、製品が安定且つ安価に製造できる。とは言え本発明は、製品ガスの一部を昇圧の為に併用することを排除するものではない。

【0013】尚昇圧工程（II）用の脱着ガスは多くの炭酸ガスを含んでいるが、このガスは均圧操作に伴う昇圧工程（I）が行なわれた状態の吸着塔に供給されるものであるから、該吸着塔内の吸着剤は十分に高い吸着能を保持しており、炭酸ガスは十分に吸着される。

【0014】また前記した如く昇圧工程（II）において製品ガスの一部を併用する場合は、この製品ガス中のメタンが吸着塔の出口側に多く存在することとなるので、原料ガスを加圧供給したときの通過ガス中のメタン純度は、より良好に高い値を示すという利点がある。

【0015】本発明の上記説明では、処理ガスの主成分はメタンであると述べたが、メタンと同等またはそれより大きい分子径を有する有用ガス、例えばエタンやプロパンなどが混入する場合であっても同様に実施して同様の効果が得られる。

【0016】

【実施例】図1は本発明方法を実施するための装置の一例を示すフローシートである。図示の装置は3つの吸着塔A、B、Cと、原料ガスを圧縮するための原料ガス圧縮機CPとを備え、各吸着塔A～Cには吸着剤として平均細孔径4 Åのモレキュラーシービングカーボンが充填されている。上記原料ガス圧縮機CPは、共通の原料ガス通路11と各吸着塔A、B、Cについて設けられた弁1A、1B、1Cをそれぞれ介して3つの吸着塔A、B、Cの下部（入口）に各々接続されている。なお原料ガスが所定の元圧を有するものであれば、原料ガス圧縮機CPの設置を省略することもできる。

【0017】各吸着塔A、B、Cの下部は各吸着塔A、B、Cについて夫々設けられた弁4A、4B、4Cを介して共通のガス通路14に接続され、このガス通路14は真空ポンプPおよびレストガスタンクV2と接続されており、さらに真空ポンプPの異常時対策としてのバイパス通路および弁8が設けられている。

【0018】また、各吸着塔A、B、Cの下部は各吸着塔A、B、Cについて夫々設けられた弁3A、3B、3Cを介して共通のガス通路13およびバッファータンクV3と接続されている。ガス通路13には弁7が設けられており、この弁7を操作することにより、ガス通路13を介した各吸着塔とバッファータンクV3との間の連通状態を、遮断することができる。

【0019】さらに、各吸着塔A、B、Cの下部は各吸着塔A、B、Cについて夫々設けられた弁2A、2B、2Cを介して共通のガス通路12と接続されており、このガス通路12には、バッファータンクV3に回収された減圧ガスを圧縮するための減圧ガス圧縮機C2が備えられている。

【0020】一方、各吸着塔A、B、Cの上部（出口）は各吸着塔A、B、Cについて夫々設けられた弁6A、6B、6Cを介して共通のガス通路16と接続されている。このガス通路16には、各吸着塔の吸着工程時の圧力を制御するための圧力調整器、ならびに製品ガスが安定して導出されるように製品ガスタンクV1が備えられている。またこのガス通路16からは、各吸着塔A、B、Cの上部にそれぞれ設けられた弁5A、5B、5Cを介して製品ガスの一部を各吸着塔に導入できるように流量制御弁F1Cが設けられ、各吸着塔に導入される製品ガスの流量が調節されるようになっている。

【0021】本発明の炭酸ガス含有原料ガスから炭酸ガスを除去する方法は以上のように構成された装置を用い、上記各弁の開閉操作を経時的に互いに連携させつつ開閉することによって、各吸着塔A、B、Cでは、吸着工程、減圧工程（I）、減圧工程（II）、再生工程、昇圧工程（I）および昇圧工程（II）が各々均等時間実行されるのである。具体例をもって示せば下記の通りである。

【0022】吸着工程：好ましくは $5\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ 以上に加圧された原料ガスを、好ましくは平均細孔径 4 \AA のカーボンモレキュラーシーブが充填された吸着塔に供給し原料ガス中の炭酸ガスを吸着させる工程。

減圧工程（I）：吸着工程終了後、再生工程が終了した他塔と連結し両者の塔を均圧にする工程。

減圧工程（II）：減圧工程（I）終了後、さらに大気圧付近まで減圧する工程。この時流出する脱着ガスの全量は、好ましくは一旦バッファータンクに回収した後、圧縮機で昇圧され他塔の昇圧工程（II）に用いる。

【0023】再生工程：真空ポンプを用いて好ましくは 100 Torr 以下まで減圧し、吸着剤に吸着されている炭酸ガスを脱着させ吸着塔内を再生する工程。この時流出するガスは好ましくはレストガスタンクに回収した後、レストガスとして排出される。

昇圧工程（I）：再生工程の終了した塔と吸着工程の終了した塔を連結し、前者の吸着塔を昇圧する工程。

昇圧工程（II）：昇圧工程（I）の終了した塔に、減圧工程（II）で脱着され好ましくはバッファータンクに回収した脱着ガスを、好ましくは圧縮機で加圧して供給し昇圧する。さらに所望であれば吸着圧力付近まで昇圧するために製品ガスの一部を用いて昇圧する工程。

【0024】（実施例）外径 $34\text{ mm}\phi$ 、内径 $27.2\text{ mm}\phi$ 、高さ 300 mm の吸着塔A、BおよびCを備えた3塔式のPSA装置を用い、これらの中に市販の平均細孔径 4 \AA のモレキュラーシービングカーボンをそれぞれ 150 ml 充填し、 CH_4 および CO_2 よりなる混合ガスを 1750 cc/分 、 $7\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ の条件で導入し、吸着工程5分、減圧工程（I）および減圧工程（II）それぞれ0.5分、再生工程4分、昇圧工程（I）0.5分、昇圧工程（II）4.5分、即ち1サイクル15分の条件で連続運転した。なお各吸着塔は 40°C に保温し温度差による影響が無いようにした。結果を表1に示す。実施例2は原料ガス組成および供給量を 1800 cc/分 とした以外は実施例1と同条件である。また、実施例3は原料ガス中に 25°C 飽和の水分を含有させた以外は実施例2と同条件である。

【0025】（比較例）上記実施例の操作において、減圧工程（II）で流出する減圧ガスを原料ガスにリサイクルし、原料ガス供給量を 1650 cc/分 とした（PSA入口のガス供給量としては 1750 cc/分 となる）。他の条件は実施例1と同じである。実施例及び比較例の結果は表1に示す通りである。製品ガス回収率及びその組成については実施例と比較例の間で大差はなかったが、原料ガスの処理量及び製品ガス回収量は比較例が明らかに劣っている。従って比較例の方法を実施する場合は、同一の処理能力にしようとするれば装置が大型でなければならず、またリサイクルガスを含めて多くのガスを吸着圧力まで高める必要があり、ランニングコストが上昇することは避けられない。

【0026】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例
吸着圧力 ($\text{kg/cm}^2\text{ G}$)	7	7	7	7
原料ガス供給量 (cc/min)	1750	1800	1800	1650
原料ガス組成 CH_4 (%)	81.28	81.85	81.85	81.28
CO_2 (%)	18.72	18.15	18.15	18.72
製品 CH_4 回収量 (cc/min)	1365	1414	1416	1285
製品 CH_4 回収率 (%)	96.0	96.0	96.1	95.8
回収製品組成 CH_4 (%)	98.19	98.14	98.22	98.22
CO_2 (%)	1.81	1.86	1.78	1.78

【0027】

【発明の効果】本発明は上記の様に構成されているので、脱着ガスの一部を、最も合理的に選択された吸着塔

の昇圧に利用することによって、吸着剤を必要以上に多く充填したり、或は吸着塔を大きめに設計する必要なしに、製品ガス流量を安定に維持することができた。また

処理量の変動に伴う運転条件の変動を抑えつつ吸着に備えた準備的昇圧工程を効率的に実施するので、原料ガス圧縮の為の圧縮機動力を節約しつつ高品質のメタンを安価に供給できた。これらの結果吸着塔の塔数を増加させずに有用成分の高純度・高回収率を達成することができた。

【図面の簡単な説明】

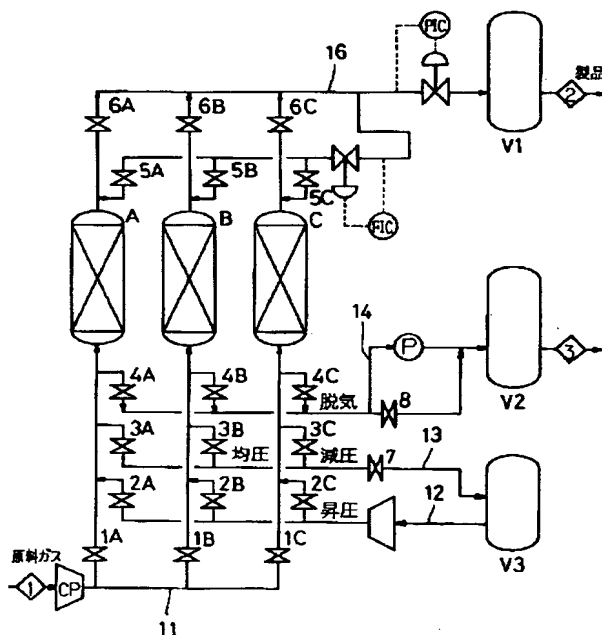
【図 1】 本発明を実施する為の装置の一例を示すフローシート。

【符号の説明】

A、B、C 吸着塔
C P 原料ガス圧縮機
1 A、1 B、1 C 弁

2 A、2 B、2 C 弁
3 A、3 B、3 C 弁
4 A、4 B、4 C 弁
5 A、5 B、5 C 弁
6 A、6 B、6 C 弁
7、8 弁
11、12、13、14、15、16 ガス通路
V1 製品ガスタンク
V2 レストガスタンク
V3 バッファータンク
P 真空ポンプ
F I C 流量制御弁
P I C 圧力制御弁

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 増田 豊彦

兵庫県神戸市中央区脇浜町 1 丁目 3 番 18 号
株式会社神戸製鋼所神戸本社内

(72) 発明者 大坂 邦夫

兵庫県神戸市中央区脇浜町 1 丁目 3 番 18 号
株式会社神戸製鋼所神戸本社内